

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320721

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	C		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-112786

(22) 出願日 平成6年(1994)5月26日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 加藤 尚之

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会社  
ソニー・エナジー・テック内

(72) 発明者 山本 佳克

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会社  
ソニー・エナジー・テック内

(72) 発明者 上野 博文

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会社  
ソニー・エナジー・テック内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

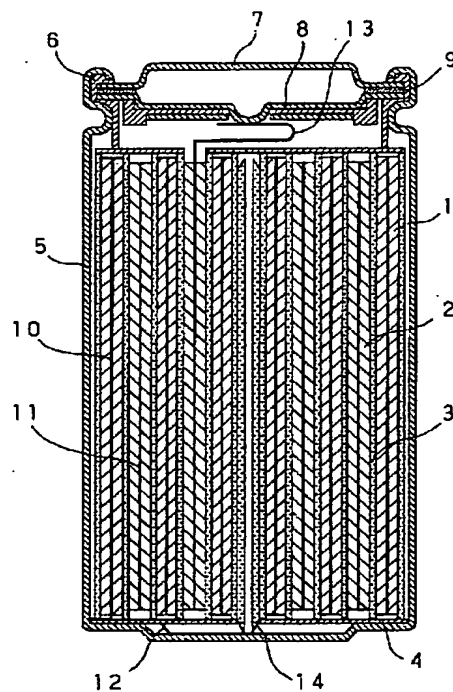
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高エネルギー密度で且つサイクル寿命の優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 リチウムを含む複合酸化物を正極活物質とする正極2と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極1と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、上記正極活物質として  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) で表されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を用い、この正極活物質中の充電終止時における  $x$  値を  $0.65 \sim 0.92$  とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを含む複合酸化物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、  
上記正極活物質が  $Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) で表され、且つ充電終止時の  $x$  値が  $0.65 \leq x \leq 0.92$  に設定されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極を有してなる非水電解液二次電池に関し、特にサイクル特性の向上に関する。

## 【0002】

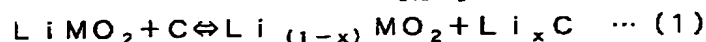
【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される電池においてはますます高エネルギー密度であることが求められるようになっている。

【0003】 従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、鉛電池やニッケル・カドミウム電池等の水溶液系二次電池が主流であるが、これらの水溶液系二次電池は、放電電位が低い上、電池重量及び電池体積が大きく、エネルギー密度が十分満足できるものとは言い難い。

【0004】 これに対して、最近、金属リチウムやリチウム合金のようなリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブ可能な物質を負極として使用し、また正極にリチウム化合物を使用したリチウム二次電池が上述のような要求を満たす電池システムとして注目され、研究・開発が盛んに行われている。

【0005】 しかしながら、このリチウム二次電池においては、サイクル寿命や安全性、急速充電性能等の点で問題があることが認識されるようになり、実用化に対する大きな障害となっている。これは、負極である金属リチウムの溶解、析出時のデンドライトの生成や微細化に起因すると考えられている。このため、上記リチウム二次電池は、一部コイン型で実用化されているの過ぎない。

【0006】 そこで、これらの問題を解決するために、コークス等の炭素質材料を負極活物質として使用するリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）が提案されている。



(Mは遷移金属、Cは炭素質材料をそれぞれ表す)

【0015】 即ち、充電により正極活物質からリチウムが脱ドーブされ、負極にドーブされる。また、放電では、負極からリチウムが脱ドーブされ、正極にドーブさ

【0007】 このリチウムイオン二次電池は、リチウムが金属状態で存在しないために、金属リチウム負極に起因するサイクル特性の劣化や安全性に関する問題はなく、また自己放電が少なく、メモリー効果もないという利点を有する。更に、このリチウムイオン二次電池においては、正極に酸化還元電位の高いリチウム化合物を用いることにより、電池の電圧を高くすることができ、高エネルギー密度が得られる。

【0008】 これまで、非水電解液二次電池の4V級の正極活物質としては、リチウムを脱ドーブ可能なリチウム複合酸化物で、層状構造を有する  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ （特公昭63-59507号公報等参照。）やスピネル型の結晶構造を有する  $LiMn_2O_4$ 〔J. Electrochem. Soc., 137, 769 (1990) 等参照。〕等が知られている。

【0009】 これらリチウム複合酸化物の中で、特に  $LiCoO_2$  は、放電容量が大きく、高い電圧が得られるとともに電圧平坦性に優れ、高エネルギー密度化が達成可能である。更に、この  $LiCoO_2$  は、充放電に伴う結晶構造の変化も小さく優れた可逆性を示し、合成も容易なことから、一般によく使用される材料である。

【0010】 しかしながら、上記  $LiCoO_2$  は、コバルトが高価な元素であるために、正極活物質として使用すると、電池のコストが高くなってしまいうという欠点があり、またコバルトの産出が世界的に局在化しているため、安定供給にも不安が残るという問題を抱えている。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 これに対して、 $LiNiO_2$  は上記  $LiCoO_2$  より安価であるという利点を有し、将来的には期待される正極活物質である。ところが、この  $LiNiO_2$  は、上記  $LiCoO_2$  と比較して、サイクル特性及び放電電圧の平坦性に欠け、非水電解液二次電池のより高エネルギー化を達成するには、まだ多くの課題が残っている。

【0012】 この他、コバルトとニッケルを固溶させた  $Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$  等が提案されているが、まだ十分に上述のような問題が解決されていないのが現状である。

【0013】 一般に、リチウムを含む複合酸化物を正極活物質とし、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする非水電解液二次電池は、下記の(1)式により充放電される。

## 【0014】

## 【化1】

れる。言い換えれば、充電により上記(1)式中の  $x$  値は大きくなり、放電により前記  $x$  値は小さくなるのである。

【0016】しかし、充電によりリチウムが脱ドーブされる際に、上記 $x$ 値を適正に設定しないと、層状構造を有する $Li_{1-x}MO_2$ の基本骨格が崩壊してしまい、サイクル特性を十分に確保することができなくなる。これに対して、結晶構造の崩壊を抑制するために、上記 $x$ 値を小さくすると、電池容量を大きくすることができない。

【0017】このように、電池エネルギーとサイクル寿命を積算した全積算エネルギーにおいて、満足できる性能を有する非水電解液二次電池は得られていないのが現状である。そこで、本発明はこのような実情に鑑みて提案されたものであって、電池容量を確保しつつ、優れたサイクル特性を得ることができ、寿命に到達するまでの積算エネルギーが大きな非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の目的を達成せんものと鋭意研究の結果、 $Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) を正極活物質とする非水電解液二次電池において、充電時のリチウムの脱ドーブ量 $x$ を $0.65$ 以上、 $0.92$ 以下にすることにより、正極活物質の結晶構造の崩壊が抑えられ、電池容量を小さくすることなく、サイクル特性の向上を図ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明は、リチウムを含む複合酸化物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、上記正極活物質が $Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) で表され、且つ充電終止時の $x$ 値が $0.65 \leq x \leq 0.92$ に設定されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物からなることを特徴とするものである。

【0020】本発明において、正極に使用する正極活物質としては、 $Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) で表されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物が使用される。上記リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物としては、 $y$ 値が $0.65 \sim 0.95$ であることが好ましく、 $0.75 \sim 0.90$ であることがより好ましい。上記 $y$ 値が上記範囲を越える場合には、十分な効果が得られず、逆に上記範囲を下回る場合には、やはり電池容量の低下が起こる。

【0021】また、このリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物においては、充電終止時の $x$ 値、即ち充電時のリチウムの脱ドーブ量 $x$ が $0.65 \sim 0.92$ に設定される。このリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物における $x$ 値は、 $0.67 \sim 0.89$ とされることが好ましく、 $0.69 \sim 0.85$ とされることがより好ましい。上記 $x$ 値が上記範囲を越える場合には、十分な電池

容量を確保することができず、逆に上記範囲を下回る場合には、やはり電池容量の低下が起こる。

【0022】このようなリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を使用することにより、正極活物質の結晶構造の崩壊を抑制することができ、電池容量を十分に確保しつつ、良好なサイクル特性を実現することができる。

【0023】これらリチウムを含む複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物等を出発原料とすることが可能であり、これらリチウムを含む複合酸化物の組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲にて焼成することにより得られる。

【0024】一方、負極に使用する負極活物質としては炭素材料が使用されるが、この炭素材料としてはリチウムをドーブ・脱ドーブ可能なものであれば良く、例えば熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等がいずれも使用可能である。

【0025】この負極活物質となる炭素材料としては、（002）面の面間隔が $3.70\text{\AA}$ 以上、真密度 $1.70\text{g/cc}$ 未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で $700^\circ\text{C}$ 以上の温度域に発熱ピークを有しない炭素材料が好ましい。

【0026】また、電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させたものが使用される。ここで、上記有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独若しくは2種類以上の混合溶媒がいずれも使用可能である。

【0027】上記電解質としては、例えば $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 等が使用可能である。

【0028】また、本発明の非水電解液二次電池においては、より安全性の高い密閉型非水電解液二次電池を得るために、過充電時の異常時に電池内圧上昇に応じて電流を遮断を設けることが望ましい。

【0029】

【作用】正極活物質として $Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) で表されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を用い、且つ充電時のリチウムの脱ドーブ量 $x$ を $0.65 \sim 0.92$ とすることにより、正極活物質の充放電サイクルによる結晶構造の崩壊が抑えられ、サイクル特性が向上する。

【0030】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明

するが、本発明はこの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0031】 先ず、後述の各実施例において作製した非水電解液二次電池の構造を説明する。この非水電解液二次電池は、図1に示すように、負極集電体10に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体11に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0032】 上記電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket 6を介してかしこめることによって取付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極1或いは正極2と電気的に接続され、電池の負極或いは正極として機能するように構成されている。

【0033】 そして、本実施例の非水電解液二次電池では、前記正極リード13は安全弁装置8に溶接されて取付けられ、この安全弁装置8を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。このような構成を有する非水電解液二次電池においては、電池内の圧力が上昇すると、上記安全弁装置8が押し上げられて変形する。すると、上記正極リード13が上記安全弁装置8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

#### 【0034】 実験例A1～A5

先ず、正極を次のようにして作製した。即ち、水酸化リチウムと酸化ニッケル、酸化コバルトを $\text{Li}/\text{Ni}/\text{Co}=1/0.5/0.5$ となるように混合し、空気中で焼成して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。

【0035】 続いて、この $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を正極活物質とし、この正極活物質を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を作製し、これをN-メチル-2ピロリドンに分散させてスラリー状にした。

【0036】 そして、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型を行った。

【0037】 次に、負極を次のようにして作製した。即ち、負極活物質としては、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入（酸素架橋）した後、不活性ガス中温度1000℃にて焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。続いて、上記炭素材料を90重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%の割合で混合して負極合剤を作製し、これをN-メチル-2ピロリドンに分散させてスラリー状にした。

【0038】 そして、得られたスラリーを負極集電体である銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型を行った。

【0039】 次いで、上述のようにして作製した帯状の負極、正極及び厚さが25 $\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを順次積層して多数巻回

し、渦巻式電極体を作製した。

【0040】 そして、この渦巻式電極体をニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶に収納した。その後、上記渦巻式電極体上下両面に絶縁板を配置し、正極及び負極の集電を行うために、アルミニウムリードを正極集電体から導出して電流遮断装置及びPTC素子を有する安全弁装置に、またニッケルリードを負極集電体から導出して電池缶にそれぞれ溶接した。

【0041】 更に、上記電池缶の中にプロピレンカーボネート50体積%、ジエチルカーボネート50体積%の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布したガasketを介して上記電池蓋と電池缶をかしこめることで電池蓋を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。

【0042】 次に、この電池の正極活物質である組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $x=0.60$ まで1000mAで充電し、次いで500mAで終止電圧2.75Vまで放電するサイクル寿命試験を行った。この電池を電池A1とした。

【0043】 続いて、上記組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $x=0.65, 0.80, 0.92, 0.95$ までそれぞれ充電し、上述と同様にしてサイクル寿命試験を行った。これら電池をそれぞれ電池A2, A3, A4, A5とした。

#### 【0044】 実験例B1～B5

上記実験例A1において正極活物質として使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ に変え、その他は上記実験例A1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0045】 次に、この電池の正極活物質である組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ を $x=0.60$ まで1000mAで充電し、上記実験例A1と同様にしてサイクル寿命試験を行った。この電池を電池B1とした。

【0046】 続いて、上記組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ を $x=0.67, 0.80, 0.89, 0.95$ までそれぞれ充電し、上述と同様にしてサイクル寿命試験を行った。これら電池をそれぞれ電池B2, B3, B4, B5とした。

#### 【0047】 実験例C1～C5

上記実験例A1において正極活物質として使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ に変え、その他は上記実験例A1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0048】 次に、この電池の正極活物質である組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ を $x=0.60$ まで1000mAで充電し、上記実験例A1と同様にしてサイクル寿命試験を行った。この電池を電池C1とした。

【0049】 続いて、上記組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ を $x=0.69, 0.80, 0.85, 0.9$

5までそれぞれ充電し、上述と同様にしてサイクル寿命試験を行った。これら電池をそれぞれ電池C2、C3、C4、C5とした。

#### 【0050】実験例D1～D5

上記実験例A1において正極活物質として使用した $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ に変え、その他は上記実験例A1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0051】次に、この電池の正極活物質である組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を $x=0.60$ まで1000mAで充電し、上記実験例A1と同様にしてサイクル寿命試験を行った。この電池を電池D1とした。

【0052】続いて、上記組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を $x=0.69, 0.80, 0.85, 0.95$ までそれぞれ充電し、上述と同様にしてサイクル寿命試験を行った。これら電池をそれぞれ電池D2、D3、D4、D5とした。

#### 【0053】実験例E1～E5

上記実験例A1において正極活物質として使用した $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ に変え、その他は上記実験例A1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0054】次に、この電池の正極活物質である組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ を $x=0.60$ まで1000mAで充電し、上記実験例A1と同様にしてサイクル寿命試験を行った。この電池を電池E1とした。

【0055】続いて、上記組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ を $x=0.67, 0.80, 0.89, 0.95$ までそれぞれ充電し、上述と同様にしてサイクル寿命試験を行った。これら電池をそれぞれ電池E2、E3、E4、E5とした。

#### 【0056】実験例F1～F5

上記実験例A1において正極活物質として使用した $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を $\text{LiNiO}_2$ に変え、その他は上記実験例A1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0057】次に、この電池の正極活物質である組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ を $x=0.60$ まで1000mAで充電し、上記実験例A1と同様にしてサイクル寿命試験を行った。この電池を電池F1とした。

【0058】続いて、上記組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ を $x=0.65, 0.80, 0.92, 0.95$ までそれぞれ充電し、上述と同様にしてサイクル寿命試験を行った。これら電池をそれぞれ電池F2、F3、F4、F5とした。

【0059】そこで、各実験例において作製した円筒型電池について、サイクル寿命試験を行い、初期の電池容量の50%に達するまでの積算エネルギーをそれぞれ調べた。この結果を図2～図4にそれぞれ記した。

【0060】図2に示すように、実験例A1～A5及び実験例F1～F5において、正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ )の $x$ 値を0.65～0.92の範囲内に設定することにより、積算エネルギーを大きくすることが可能となるが、 $x$ 値が0.60或いは0.95では積算エネルギーは小さくなってしまった。

【0061】また、図3に示すように、実験例B1～B5及び実験例E1～E5において、正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0.65 \leq y \leq 0.95$ )の $x$ 値を0.67～0.89の範囲内に設定することにより、より積算エネルギーを大きくすることが可能となるが、 $x$ 値が0.60或いは0.95では積算エネルギーは小さくなってしまった。

【0062】更に、図4に示すように、実験例C1～C5及び実験例D1～D5において、正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0.75 \leq y \leq 0.90$ )の $x$ 値を0.69～0.85の範囲内に設定することにより、更に積算エネルギーを大きくすることが可能となるが、 $x$ 値が0.60或いは0.95では積算エネルギーは小さくなってしまった。

【0063】このことから、充電終止時の正極活物質中のリチウム量を適正に設定することにより、電池容量を損ねず且つサイクル寿命の優れた、積算エネルギー量の大きな非水電解液二次電池を得ることができることが判った。

【0064】なお、本実施例では、電池の形状は円筒型で説明を行ったが、これに限定されるものではなく、例えば角型、コイン型、ボタン型等であっても同様の効果を得ることができる。

【0065】  
【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明においては、正極活物質として $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ )で表されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を用い、この正極活物質中の充電終止時における $x$ 値を適正に設定しているので、正極活物質の結晶構造の崩壊が抑えられる。従って、本発明によれば、高エネルギー密度で且つサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができ、その工業的価値は大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一構成例を示す断面図である。  
【図2】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 中の充電終止時における $x$ 値と積算エネルギーの関係を示す特性図である。  
【図3】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中の充電終止時における $x$ 値と積算エネルギーの関係を示す特性図である。  
【図4】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 中の充電終止時に

【図5】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中の充電終止時に

【図6】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中の充電終止時に

【図7】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中の充電終止時に

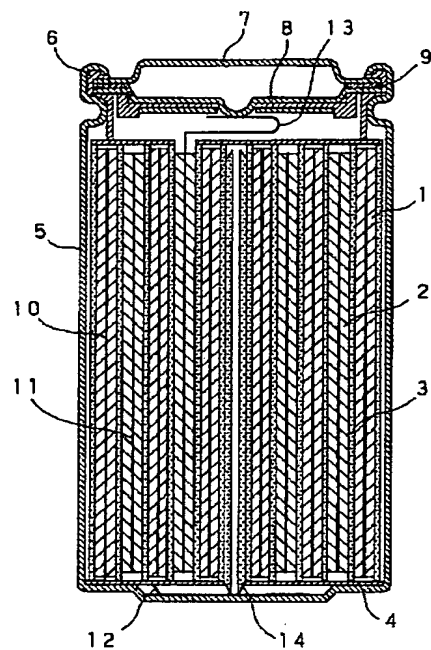
【図8】正極活物質である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中の充電終止時に

おける  $x$  値と積算エネルギーの関係を示す特性図である。

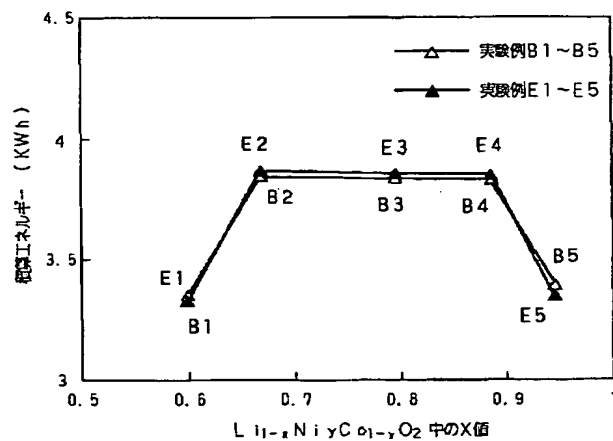
【符号の説明】

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1 負極      | 7 電池蓋     |
| 2 正極      | 8 安全弁装置   |
| 3 セパレータ   | 9 PTC素子   |
| 4 絶縁板     | 10 負極集電体  |
| 5 電池缶     | 11 正極集電体  |
| 6 封口ガスケット | 12 負極リード  |
|           | 13 正極リード  |
|           | 14 センターピン |

【図 1】

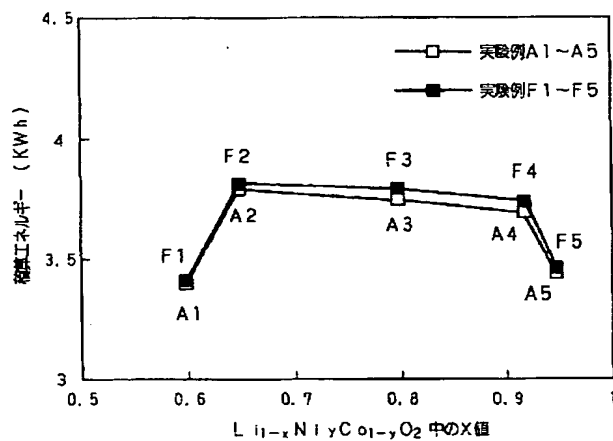


【図 3】



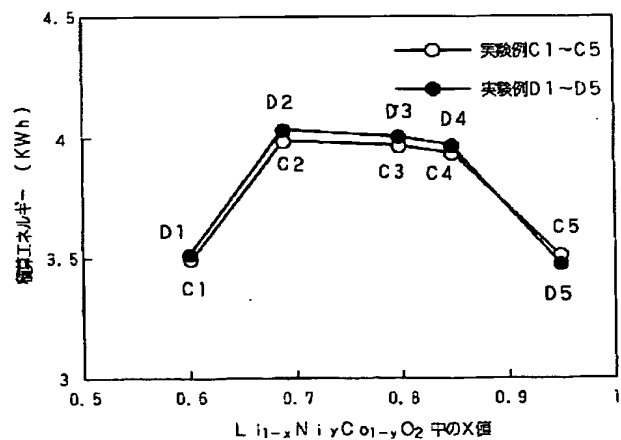
$L_{1-x}Ni_{1-y}Co_{1-y}O_2$  中の  $x$  値と積算エネルギーの関係

【図 2】



$L_{1-x}Ni_{1-y}Co_{1-y}O_2$  中の  $x$  値と積算エネルギーの関係

【図 4】



$L_{1-x}Ni_{1-y}Co_{1-y}O_2$  中の  $x$  値と積算エネルギーの関係

フロントページの続き

(72)発明者 韭沢 貴夫  
東京都渋谷区渋谷 2 丁目22番 3 号 株式会  
社ソニー・エナジー・テック内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-320721

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

---

(21)Application number : 06-112786

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.05.1994

(72)Inventor : KATO NAOYUKI

YAMAMOTO YOSHIKATSU

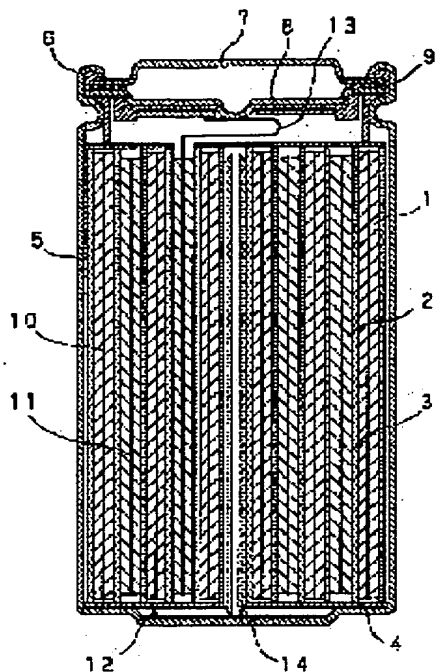
UENO HIROBUMI

NIRASAWA TAKAO

---

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY





to 0.65-0.92.

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high energy density and long cycle life.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery contains a positive electrode 2 using a lithium-containing composite oxide as a positive active material, a negative electrode 1 using a carbonaceous material capable of doping/undoping lithium as a negative active material, and a nonaqueous electrolyte. Lithium-nickel-cobalt composite oxide represented by  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) is used as the positive active material, and the value of (x) at the end point of charge is limited